

## Beschreibung

Umsetzungsprodukte aus Mischungen langkettiger Fettsäuren und aliphatischen Diaminen und deren Verwendung

5

Die Erfindung betrifft Umsetzungsprodukte aus Mischungen langkettiger Fettsäuren und aliphatischen Diaminen und deren Verwendung

10 Durch die erhebliche Zunahme des Straßenverkehrs, insbesondere des Schwerlastverkehrs, ist die Modifizierung von Bitumen (Asphalt) zur Verminderung von Straßenschäden heutzutage eine Notwendigkeit.

15 Zur Modifizierung von Bitumen werden hochmolekulare Verbindungen eingesetzt wie Styrol-Butadien-Styrol (SBS), amorphes Polyalphaolefin (APAO), Polyethylen (PE) oder andere Polymere oder niedermolekulare Verbindungen wie Montanwachs, Fischer-Tropsch Wachs, Amidwachse oder anorganische Modifizierungsmittel wie hydratisiertes Carbonatgestein.

20 Polymermodifiziertes Bitumen zeichnet sich durch eine verbesserte Kälteflexibilität, etwas erhöhtem Erweichungspunkt und gering höherer Härte gegenüber reinem Bitumen aus. Die Viskosität von polymermodifiziertem Bitumen bei Misch-, Verlege- und Verdichtungstemperatur ist aber wesentlich höher als bei nichtmodifiziertem Bitumen. Dadurch ist die Verdichtungswilligkeit bzw. das Verdichtungsvermögen des von polymermodifizierten Bitumens vermindert und der Hohlraumgehalt des Bitumens  
25 wird erhöht, was zur Reduzierung der Stabilität in der Asphaltsschicht führt.

Niedermolekulare Zusätze wie Montanwachs, Fischer-Tropsch-Paraffine und andere reduzieren die Viskosität und verbessern die Verdichtungswilligkeit des Bitumens. Die Erweichungstemperatur des Bitumens wird in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt des  
30 Modifizierungsmittels leicht erhöht, die Kälteflexibilität wird aber erheblich reduziert,

mit dem Nachteil von erhöhten Kältebruchtemperaturen. Dies ist besonders bei Minus-Temperaturen, die über einen längeren Zeitpunkt auftreten, von Bedeutung.

Die Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften von Bitumen für

- 5 Straßenbauasphalte sind weitgehend von der Härte, dem Erweichungspunkt, der Viskosität und dem Kältebruch des jeweiligen Bitumens abhängig.

- 10 Für gute Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften ist eine möglichst breite Plastizitätsspanne des Bitumens notwendig. Als Plastizitätsspanne wird die Differenz zwischen dem Erweichungspunkt Ring/Kugel nach DIN 52011/EN 1427 und dem Kältebruch nach Fraaß (DIN 52012/EN 12593) bezeichnet.

Die nachfolgende Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Plastizitätsspanne von Bitumen B80 mit verschiedenen Zusätzen.

15

Tabelle 1: Plastizitätsspanne

Bitumen Typ	Zusätze	Menge (Gew.-%)	Plastizitätsspanne
Bitumen B80	kein Zusatz	0	-15 ...+50 °C
Bitumen B80	SBS	4 %	-20 ...+65°C
Bitumen B80	Montanwachs	3 %	0 ...+55°C
Bitumen B80	Fischer Tropsch	3 %	-6 ...+75°C
Bitumen B80	Amidwachs	3 %	-11 ...+95°C

Die Qualität des Asphalts wird immer vom schwächsten Eigenschaftsbild geprägt.

20

Ein Fortschritt gegenüber dem Einsatz von Polymeren oder Fischer-Tropsch-Paraffinen konnte durch die Bitumenmodifizierung mit Amidwachsen erreicht werden. Amidwachse sind Umsetzungsprodukte aus Ethylendiamin und gehärteter Talgfettsäure.

Kommerziell verfügbares Amidwachs für den Straßenbau ist ein ebenfalls ein Umsetzungsprodukt aus Ethylendiamin mit gehärteter Talgfettsäure. Talgfettsäure wird aus Talg gewonnen. Es ist eine Mischung von Fettsäuren in der Zusammensetzung

5

Tabelle 2: Zusammensetzung von Talgfettsäuren (Angaben in Gew.-%)

Fettsäure	ungehärtet	gehärtet
Myristinsäure	1-7	1-7
Palmitinsäure	20-35	20-35
Stearinsäure	15-30	65-80
Ölsäure	20-50	< 2

10 Molekulare Wechselwirkungen zwischen dem Bitumen und dem Amidwachs bei höheren Temperaturen ( $> 100^{\circ}\text{C}$ ) erniedrigen die Viskosität des Bitumens im Asphalt. Dadurch wird die Verarbeitbarkeit gegenüber nichtmodifiziertem Bitumen verbessert. Sinkt die Temperatur im verarbeiteten Asphalt unter  $100^{\circ}\text{C}$ , so steigt die Viskosität an und die Asphaltschicht ist schon bei höheren Temperaturen belastbar. Durch diesen Effekt kann die Bildung von Spurrinnen bei erhöhter Temperatur stark  
15 zurückgedrängt werden und die Lebensdauer der Asphaltschicht wird erhöht. Gleichzeitig kann auch weiches Bitumen eingesetzt werden, da durch den Zusatz von Amidwachs die Härte des Bitumens zunimmt.

20 Nachteil dieser Modifizierung ist, dass die Kälteflexibilität des modifizierten Bitumens gegenüber nichtmodifiziertem oder polymermodifiziertem Bitumin abnimmt. So liegen die Kältebruchwerte nach Fraaß für verschiedene im Markt angebotene Produkte bei  $-10$  bis  $-13^{\circ}\text{C}$  bzw.  $-10$  bis  $-11^{\circ}\text{C}$  oder sogar bei nur  $-6$  bis  $-8^{\circ}\text{C}$ . Solche Bitumen sind für den Dauereinsatz bei tieferen Temperaturen nicht geeignet.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Modifizierungsmittel für Bitumen zu finden, das die positiven Eigenschaften des kommerziellen Amidwachses zeigt ohne dabei gleichzeitig die Kälteeigenschaften des Bitumens zu verschlechtern. Gelöst wird diese Aufgabe durch Umsetzungsprodukte aus Mischungen langkettiger Fettsäuren und aliphatischen Diaminen mit einer Alkalizahl  $< 10$  und einer Säurezahl  $< 15$ .

Bevorzugt beträgt das Verhältnis von Mischungen der langkettigen Fettsäuren zu aliphatischen Diaminen 2 zu 1.

10

Bevorzugt enthält die Mischung langkettiger Fettsäuren

0 - 7 Gew.-% Myristinsäure

0 - 85 Gew.-% Palmitinsäure

0 - 85 Gew.-% Stearinsäure

15 0 - 10 Gew.-% Ölsäure

0 - 90 Gew.-% 12-Hydroxystearinsäure,

wobei sich in der Summe immer 100 Gew.-% ergeben.

20 Geeignet ist hierbei reine (100 %ige) Hydroxystearinsäure sowie die technische Hydroxystearinsäure (ca. 90 %ig mit anderen Fettsäuren).

Bevorzugt enthält die Mischung langkettiger Fettsäuren

0 - 7 Gew.-% Myristinsäure

34 - 64 Gew.-% Palmitinsäure

25 64 - 45 Gew.-% Stearinsäure

0 - 10 Gew.-% Ölsäure,

wobei sich in der Summe immer 100 Gew.-% ergeben.

Besonders bevorzugt enthält die Mischung langkettiger Fettsäuren

30 0 - 5 Gew.-% Myristinsäure

40 - 60 Gew.-% Palmitinsäure

60 - 40 Gew.-% Stearinsäure

0 - 5 Gew.-% Ölsäure,

wobei sich in der Summe immer 100 Gew.-% ergeben.

Bevorzugt sind zusätzlich Bestandteile nativer oder synthetischer Fettsäuren  
5 enthalten.

Bevorzugt wird als aliphatisches Diamin Ethylendiamin eingesetzt.

Bevorzugt enthalten die Umsetzungsprodukte auch gesättigte und/oder ungesättigte  
10 Dicarbonsäuren.

Bevorzugt beträgt das Verhältnis von Mischungen langkettiger Carbonsäuren zu  
aliphatischen Diaminen zu Dicarbonsäuren (1,8 - 1,98) : 1,0 : (0,1 - 0,01).

15 Bevorzugt ergibt die Summe der Carboxylfunktionalität immer 2. Unter  
Carboxylfunktionalität wird die Gruppe -COOH und daraus abgeleitete Derivate wie  
-COOR mit R = Alkyl und -CONR<sub>2</sub> mit R = H oder Alkyl verstanden.

Bevorzugt wird bei den Umsetzungsprodukten, die auch gesättigte und/oder  
20 ungesättigte Dicarbonsäuren enthalten, die Alkalizahl < 10 und die Säurezahl < 15  
eingestellt.

Bevorzugt enthält bei den Umsetzungsprodukten, die auch gesättigte und/oder  
ungesättigte Dicarbonsäuren enthalten, die Mischung der langkettigen Fettsäuren

25 0 - 7 Gew.-% Myristinsäure

20 - 85 Gew.-% Palmitinsäure

85 - 45 Gew.-% Stearinsäure

0 - 10 Gew.-% Ölsäure.

wobei sich in der Summe immer 100 Gew.-% ergeben.

30

Bevorzugt enthält hierbei die Mischung langkettiger Fettsäuren

0 - 5 Gew.-% Myristinsäure  
20 - 80 Gew.-% Palmitinsäure  
80 - 20 Gew.-% Stearinsäure  
0 - 10 Gew.-% Ölsäure.

5 wobei sich in der Summe immer 100 Gew.-% ergeben.

Bevorzugt wird bei den Umsetzungsprodukten, die auch gesättigte und/oder ungesättigte Dicarbonsäuren enthalten als Diaminkomponente Ethylendiamin in Kombination mit linearen und/oder cycloaliphatischen Diaminen eingesetzt.

10

Bevorzugt enthält diese Kombination  
50 bis 100 Gew.-% Ethylendiamin und  
0 bis 50 Gew.-% lineare und/oder cycloaliphatische Diamine.

15 Besonders bevorzugt enthält die Kombination  
95 bis 99,99 Gew.-% Ethylendiamin und  
0,01 bis 5 Gew.-% lineare und/oder cycloaliphatische Diaminen.

20 Bevorzugt werden als Diaminkomponente Ethylendiamin in Kombination mit linearen  
oder cycloaliphatischen Diaminen wie Hexamethyldiamin oder TCD-Diamin  
(Tricycoldecandiamin) eingesetzt.

Bevorzugt enthält hierbei die Mischung langkettiger Fettsäuren

25 0 - 7 Gew.-% Myristinsäure  
0 - 85 Gew.-% Palmitinsäure  
0 - 85 Gew.-% Stearinsäure  
0 - 10 Gew.-% Ölsäure  
0 - 90 Gew.-% 12-Hydroxystearinsäure.

wobei sich in der Summe immer 100 Gew.-% ergeben.

30

Die Aufgabe wird auch gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten aus Mischungen langkettiger Fettsäuren und aliphatischen Diaminen, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Umsetzungsprodukte eine Alkalizahl  $< 10$  und eine Säurezahl  $< 15$  einstellt.

5

Die Erfindung betrifft schließlich auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte als Modifizierungsmittel für Bitumen.

10 Für die Beispiele wurde der Einfluss der Zusammensetzung der Fettsäuren, die als Rohstoffe für die Herstellung des Amidwachses eingesetzt wurden, untersucht. Geprüft wurden Mischungen gesättigter Fettsäuren verschiedener Kettenlängen, der Einfluss von ungesättigten Fettsäuren und von Hydroxyfettsäuren in diesen Mischungen, der Einfluss von Dimerfettsäuren sowie die Variation der Aminkomponente.

15

Die Produkte wurden nach bekannten Verfahren hergestellt und in Abmischung mit Bitumen B80 3ppH (Shell, GFK, Miro) geprüft. Untersucht wurden die für die Verarbeitung und Qualität des Asphalts relevanten Größen Viskosität, Erweichungspunkt (Ring/Kugel, DIN 52011, EN 1427), Nadelpenetration und  
20 Kältebruch nach Fraaß (DIN 52012, EN 12593). Als Vergleichsbeispiele wurden Produkte aus Standardfettsäuremischungen und kommerziell verfügbare EBS-Produkte (Ethylenbisstearoyldiamin) getestet.

Es wurde überraschend gefunden, dass spezielle Kombinationen der Fettsäuren  
25 sowie gegebenenfalls noch Variationen bei der Diaminkomponente und der Zusatz von Dimerfettsäure eine Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik bewirken.

## Beispiele

## Allgemeines Herstellungsverfahren

- Die Fettsäure wird in der angegebenen Menge (flüssig) in einen 1l Druckreaktor
- 5 eingefüllt. Der Reaktor wird geschlossen inertisiert und auf 140°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird das Amin zudosiert. Nach der Aminzugabe wird auf 200°C erhitzt und das Reaktionswasser abdestilliert. Der Druck im Reaktor wird dabei auf ca. 2 bar eingestellt. Nach Beendigung der Umsetzung wird auf 150°C abgekühlt und auf Atmosphärendruck entspannt und die Schmelze ausgegossen. Zur
- 10 Charakterisierung werden Alkalizahl (DGF Einheitsmethode M IV 4), Säurezahl (DIN 53403) und Tropfpunkt (DIN 51801/2, ASTM D 127) nach den genannten bekannten Methoden bestimmt.

- Bei den eingesetzten Fettsäuren und Fettsäuremischungen wurde die
- 15 Zusammensetzung nach Säurezahl berechnet und über Gaschromatographie geprüft. Zum Vergleich wurden im Markt verfügbare und für diese Anwendung empfohlene Amidwachse eingesetzt. Die Fettsäurezusammensetzung der Handelsprodukte wurde über Gaschromatographie geprüft. Die Fraaß-Werte wurden in einer Mischung aus 3 Teilen Wachs und 97 Teilen Bitumen B80 ermittelt

20

Tabelle 3: Beispielwachse und Vergleichsprodukte aus Ethylendiamin und Monocarbonsäuremischungen

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
Ethylendiamin	1	1	1	1	1	1	1	
Stearinsäure 98-100				2				
Talgfettsäure 80/20		2						
Talgfettsäure 70/30	2		2					
Palmitinsäure 98-100					2			
Talgfettsäure 65/35						1		



Talgfettsäure 60/40							2	
Talgfettsäure 55/45								2
SZ	5	5	5	10	9	3	8	9
AZ	5	5	5	5	5	105	7	5
Tp	144	144	144	144	146	126	144	144
Fraß-Wert	-10-13	-10-11	-6-8	-15-17	-14-16	-17 20.-	-15.-18	-15.-18

Tabelle 4: Beispielwaxe aus Ethylendiamin und Monocarbonsäuremischungen unter Zusatz von aliphatischen Diaminen

5

Beispiel	9	10	11	12	13	14	15	16
Ethylendiamin	1	1	1	1	1	1	1	1
Hexamethylendiamin		0,03	0,03			0,03		
TCD-Diamin				0,03	0,03		0,02	
Talgfettsäure 80/20						2,06		
Talgfettsäure 70/30				2,03				
Talgfettsäure 60/40		1,96						
Talgfettsäure 55/45	1,87		2,03		1,96			
Talgfettsäure 50/50							2,02	
Ölsäure	0,17	0,09			0,09			
12-Hydroxystearinsäure								2
Säurezahl	10	9	7	8	11	15	5	8
Aalkalizahl	4	6	2	4	8	9	5	12
Tropfpunkt	136	138	139	138	136	138	142	140
Fraß-Wert	-14.-16	-15.-17	-14.-16	-15.-18	-15.-17	-13.-18	-15.-18	-14.-16

Tabelle 5: Beispielwachse aus Ethylendiamin und Monocarbonsäuremischungen unter Zusatz von aliphatischen Diaminen und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren

Beispiel	17	18	19	20	21	22	23
Ethylendiamin	1	1	1	1		1	
Hexamethylendiamin			0,04	0,05	1		1
TCD-Diamin							
Talgfettsäure 80/20							
Talgfettsäure 70/30				2			
Talgfettsäure 65/35					1,82	1,82	1,82
Talgfettsäure 60/40							
Talgfettsäure 55/45	1,87	1,83	2,03				
Talgfettsäure 45/50							
Ölsäure							
Hydroxystearinsäure							
Dimerfettsäure 1025		0,08	0,05				
Adipinsäure	0,07			0,05			
Sebacinsäure					0,09	0,09	
Dodecandisäure							0,09
Säurezahl	10	10	12	8	8	15	6
Alkalizahl	4	5	5	2	1	3	2
Tropfpunkt	151	138	136	159	149	180	148
Fraß-Wert	-10...-13	-17...-20	-16...-20	-16...-19	-12...-14	-11...-14	-11...-13

5

Die Messwerte für den Kältebruch zeigen, dass der Charakter der Fettsäure und die Kettenverteilung in der Fettsäuremischung erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Bitumens haben. Bei den reinen Fettsäuren liegen die Werte bei niedrigen Temperaturen, reine Fettsäuren sind aber wirtschaftlich unattraktiv, natürlich

10

vorkommende Fettsäuremischungen wie Talgfettsäure gehärtet oder Palmkernsäure gehärtet führen zu dem schon beschriebenen Anstieg der Bruchtemperatur.

- 5 Erst beim Einsatz der erfindungsgemäßen Fettsäurezusammensetzungen oder durch den Zusatz von anderen aliphatischen Diaminen oder durch den Zusatz von aliphatischen Dicarbonsäuren zu Talgfettsäure entstehen bei der Umsetzung Produkte mit niedrigem Bruchwert in der Bitumenmischung. Eine überraschende Ausnahme ist beim Einsatz von Hydroxystearinsäure festzustellen, die sowohl rein als auch in Kombination mit Talgfettsäure niedrige Bruchwerte zeigt.

10

#### Physikalische Prüfungen:

Drei Teile Wachs werden mit 97 Teilen Bitumen bei 180°C für 30 Minuten gemischt. Die flüssige Mischung wird vergossen. Mit Probemengen der Vergussmasse werden die Prüfungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in den

- 15 nachfolgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle 6a: Kenndaten von Bitumenabmischungen mit 3 % Modifizierungsmittel aus Tabelle 3

Vergleichswachs			aus Beispiel Nr. 7	aus Beispiel Nr. 4	aus Beispiel Nr. 5	aus Beispiel Nr. 21	aus Beispiel Nr. 22	aus Beispiel Nr. 23
		B80	Erfindung	Vergleich *	Vergleich *	Clariant	FACI	Clariant
Talgfettsäure- Zusammensetzung		alleine	60/40	98/2	2/98	70/30	65/35	70/30*
Viskosität mPas	Methode a	100	40	60	45	55	55	50
	Methode b	80	50	60	50	50	60	50
Erweichungspunkt		52	100	95	95	85	87	85
Ring / Kugel °C								
Nadelpenetration in 1/10 mm		75	42	39	41	45	43	48
Kältebruch nach Fraaß °C **	c	-17...-19	-14...-15	-15...-17	-13...-15	-11...-13	-10...-11	-6...-8

Vergleich\* : Wachse aus reinen Rohstoffen zum Vergleich

Kältebruch nach Fraaß °C \*\*: Versuchsreihe mit 5 Messpunkten, min + max

Viskositäten Platte/Kegel bei 180°C/in mPas a = D: 100 1/s

b = D: 300 1/s

5

Tabelle 6b: Kenndaten von Bitumenabmischungen mit 3 % Modifizierungsmittel  
aus Tabelle 4

Wachs aus Beispiel		9	10	13	15	16
		Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung
Viskosität mPas	a	60	55	50	60	50
	b	60	65	60	60	60
Erweichungspunkt Ring/Kugel		99	100	98	97	88
Nadelpenetration in 1/10 mm		51	47	49	46	46
Kältebruch nach Fraaß °C	c	-14-..-16	-15-..-17	-15-..-17	-15-..-18	-14-..-16

10

Kältebruch nach Fraaß °C \*\*: Versuchsreihe mit 5 Messpunkten, min + max

Viskositäten Platte/Kegel bei 180°C/in mPas a = D: 100 1/s

b = D: 300 1/s

Tabelle 6c: Kenndaten von Bitumenabmischungen mit 3 % Modifizierungsmittel  
aus Tabelle 5

Wachs aus Beispiel		18	21	19	20	22	23
		Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung
Viskosität mPas	a	50	70	40	40	50	40
	b	50	65	50	50	60	50
Erweichungspunkt Ring/Kugel °C		98	97	102	97	100	99
Nadelpenetration in 1/10 mm		42	40	52	43	38	41
Kältebruch nach Fraaß °C		-17...-20	-12...-14	-16...-20	-16...-19	-11...-13	-11...-14

- 5 Kältebruch nach Fraaß °C \*\*: Versuchsreihe mit 5 Messpunkten, min + max  
Viskositäten Platte/Kegel bei 180°C/in mPas a = D: 100 1/s  
b = D: 300 1/s

- 10 Eine anwendungstechnische Prüfung im Spurrinnentest hat gezeigt, dass durch die  
Modifizierung der Kettenverteilung keine anwendungstechnischen Nachteile  
erkennbar sind.

Spurrinnentest, Eindringtiefe in mm

Wachs nach	unmodifiziert	Beispiel 1	Beispiel 7
Gussasphalt	8	4	3,9
Tragschicht	3	0,8	0,8
Splitmastix	3,8	0,8	0,9
Asphaltbinder	5,3	1,2	1,1

**Bewertung:**

Unmodifiziertes Bitumen hat eine hohe Viskosität, einen niedrigen Erweichungspunkt und eine hohe Nadelpenetrationshärte. Es bricht aber erst bei relativ niedrigen Temperaturen. Durch den Zusatz von ca. 3 % Amidwachs wird die Viskosität bei

5 Verarbeitungstemperatur gesenkt, das Netzverhalten verbessert und der Erweichungspunkt erhöht. Beim Einsatz nichterfindungsgemäßer Produkte wird aber der Brechpunkt nach Fraaß deutlich zu höheren Temperaturen verschoben.

10 Setzt man dagegen Umsetzungsprodukte aus Mischungen langkettiger Fettsäuren und aliphatischen Diaminen (Amidwachse) gemäß der Erfindung ein, so bleiben die guten Effekte der Standardprodukte erhalten, der Brechwert wird aber wieder in den Temperaturbereich von nichtmodifiziertem Bitumen abgesenkt. Der Praxistest zeigt, dass durch die Veränderung keine Nachteile in der Belastbarkeit bei den Spurrinnen auftritt.

## Patentansprüche:

1. Umsetzungsprodukte aus speziellen Mischungen langkettiger Fettsäuren und aliphatischen Diaminen mit einer Alkalizahl  $< 10$  und einer Säurezahl  $< 15$ .

5

2. Umsetzungsprodukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Mischungen der langkettigen Fettsäuren zu aliphatischen Diaminen 2 zu 1 beträgt.

10 3. Umsetzungsprodukte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die spezielle Mischung langkettiger Fettsäuren

0 - 7 Gew.-% Myristinsäure

0 - 85 Gew.-% Palmitinsäure

0 - 85 Gew.-% Stearinsäure

15 0 - 10 Gew.-% Ölsäure

0 - 90 Gew.-% 12-Hydroxystearinsäure

enthält, wobei sich in der Summe immer 100 Gew.-% ergeben.

20 4. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung langkettiger Fettsäuren

0 - 7 Gew.-% Myristinsäure

34 - 64 Gew.-% Palmitinsäure

64 - 45 Gew.-% Stearinsäure

0 - 10 Gew.-% Ölsäure

25 enthält, wobei sich in der Summe immer 100 Gew.-% ergeben.

5. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung langkettiger Fettsäuren

0 - 5 Gew.-% Myristinsäure

30 40 - 60 Gew.-% Palmitinsäure

60 - 40 Gew.-% Stearinsäure

0 - 5 Gew.-% Ölsäure

enthält, wobei sich in der Summe immer 100 Gew.-% ergeben.

6. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass Bestandteile nativer oder synthetischer Fettsäuren  
enthalten sind.

7. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass als aliphatisches Diamin Ethylendiamin eingesetzt  
wird.

8. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass sie gesättigte und/oder ungesättigte Dicarbonsäuren  
enthalten.

9. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Mischungen langkettiger  
Carbonsäuren zu aliphatischen Diaminen zu Dicarbonsäuren (1,8 - 1,98) : 1,0 : (0,1 -  
0,01) beträgt.

10. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Carboxylfunktionalität immer 2 ergibt.

11. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Alkalizahl < 10 und die Säurezahl < 15 eingestellt  
wird.

12. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung langkettiger Fettsäuren

0 - 7 Gew.-% Myristinsäure

20 - 85 Gew.-% Palmitinsäure



85 - 45 Gew.-% Stearinsäure

0 - 10 Gew.-% Ölsäure

enthält, wobei sich in der Summe immer 100 Gew.-% ergeben.

- 5 13. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung langkettiger Fettsäuren

0 - 5 Gew.-% Myristinsäure

20 - 80 Gew.-% Palmitinsäure

80 - 20 Gew.-% Stearinsäure

- 10 0 - 10 Gew.-% Ölsäure

enthält, wobei sich in der Summe immer 100 Gew.-% ergeben.

14. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Diaminkomponente Ethylendiamin in Kombination  
15 mit linearen und/oder cycloaliphatischen Diaminen eingesetzt wird.

15. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Kombination  
50 bis 100 Gew.-% Ethylendiamin und  
20 0 bis 50 Gew.-% lineare und/oder cycloaliphatische Diaminen enthält.

16. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Kombination  
95 bis 99,99 Gew.-% Ethylendiamin und  
25 0,01 bis 5 Gew.-% lineare und/oder cycloaliphatische Diaminen enthält.

17. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Diaminkomponente Ethylendiamin in Kombination mit linearen oder cycloaliphatischen Diaminen wie Hexamethylendiamin oder  
30 Tricyclodecandiamin eingesetzt wird.

18. Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung langkettiger Fettsäuren

0 - 7 Gew.-% Myristinsäure

0 - 85 Gew.-% Palmitinsäure

5 0 - 85 Gew.-% Stearinsäure

0 - 10 Gew.-% Ölsäure

0 - 90 Gew.-% 12-Hydroxystearinsäure

enthält, wobei sich in der Summe immer 100 Gew.-% ergeben.

10 19. Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Umsetzungsprodukte eine Alkalizahl  $< 10$  und eine Säurezahl  $< 15$  einstellt.

15 20. Verwendung von Umsetzungsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 als Modifizierungsmittel für Bitumen.

PCT/EP 03/05670

**According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 27 30 175 A (ABM CHEMICALS LTD) 19 January 1978 (1978-01-19) the whole document ---	1-13, 15-18, 20
X	DE 199 29 962 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 11 January 2001 (2001-01-11) examples claims 1-4 ---	1-13, 15-20
X	WO 00 68329 A (GOLDSCHMIDT CHEMICAL COMPANY) 16 November 2000 (2000-11-16)  examples 5-1 claims 28, 32-34 ---  -/--	1, 3-8, 12, 13, 15, 18-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

**X** Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance**
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date**
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)**
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means**
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed**

- "T"** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X"** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y"** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z"** document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**25 August 2003**

Date of mailing of the international search report

01/09/2003

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer \_\_\_\_\_

Russell, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05670

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 901 370 A (KENT EUGENE A ET AL) 25 August 1959 (1959-08-25) column 2, line 60 -column 3, line 16 claim 1 ----	1-7, 12, 13, 15, 18
X	DE 934 767 C (BASF AG) 3 November 1955 (1955-11-03) the whole document ----	1-7, 12, 13, 15, 18
X	DE 932 965 C (BASF AG) 12 September 1955 (1955-09-12) the whole document ----	1-7, 12, 13, 15, 18
X	GB 677 935 A (STANDARD FRANCAISE DES PETROLE) 27 August 1952 (1952-08-27) example III ----	1-7, 12, 13, 15, 18
A	DE 10 96 603 B (HOECHST AG) 5 January 1961 (1961-01-05) the whole document -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/05670

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2730175	A	19-01-1978	DE 2730175 A1	19-01-1978
DE 19929962	A	11-01-2001	DE 19929962 A1	11-01-2001
			AT 233298 T	15-03-2003
			AU 5222100 A	31-01-2001
			DE 50001337 D1	03-04-2003
			WO 0100734 A1	04-01-2001
			EP 1189990 A1	27-03-2002
WO 0068329	A	16-11-2000	AU 4829300 A	21-11-2000
			WO 0068329 A1	16-11-2000
US 2901370	A	25-08-1959	NONE	
DE 934767	C	03-11-1955	NONE	
DE 932965	C	12-09-1955	NONE	
GB 677935	A	27-08-1952	FR 998053 A	14-01-1952
DE 1096603	B	05-01-1961	CH 375522 A	29-02-1964

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05670

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08K5/20 C07C231/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C07C C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 27 30 175 A (ABM CHEMICALS LTD) 19. Januar 1978 (1978-01-19) das ganze Dokument	1-13, 15-18,20
X	DE 199 29 962 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 11. Januar 2001 (2001-01-11) Beispiele Ansprüche 1-4	1-13, 15-20
X	WO 00 68329 A (GOLDSCHMIDT CHEMICAL COMPANY) 16. November 2000 (2000-11-16)  Beispiele 5-1 Ansprüche 28,32-34	1,3-8, 12,13, 15,18-20

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

25. August 2003

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

01/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Russell, G

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 901 370 A (KENT EUGENE A ET AL) 25. August 1959 (1959-08-25) Spalte 2, Zeile 60 -Spalte 3, Zeile 16 Anspruch 1 ----	1-7,12, 13,15,18
X	DE 934 767 C (BASF AG) 3. November 1955 (1955-11-03) das ganze Dokument ----	1-7,12, 13,15,18
X	DE 932 965 C (BASF AG) 12. September 1955 (1955-09-12) das ganze Dokument ----	1-7,12, 13,15,18
X	GB 677 935 A (STANDARD FRANCAISE DES PETROLE) 27. August 1952 (1952-08-27) Beispiel III ----	1-7,12, 13,15,18
A	DE 10 96 603 B (HOECHST AG) 5. Januar 1961 (1961-01-05) das ganze Dokument -----	1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Patenzusammenhang

PCT/EP 03/05670

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2730175 A	19-01-1978	DE 2730175 A1	19-01-1978
DE 19929962 A	11-01-2001	DE 19929962 A1	11-01-2001
		AT 233298 T	15-03-2003
		AU 5222100 A	31-01-2001
		DE 50001337 D1	03-04-2003
		WO 0100734 A1	04-01-2001
		EP 1189990 A1	27-03-2002
WO 0068329 A	16-11-2000	AU 4829300 A	21-11-2000
		WO 0068329 A1	16-11-2000
US 2901370 A	25-08-1959	KEINE	
DE 934767 C	03-11-1955	KEINE	
DE 932965 C	12-09-1955	KEINE	
GB 677935 A	27-08-1952	FR 998053 A	14-01-1952
DE 1096603 B	05-01-1961	CH 375522 A	29-02-1964